

CRYSTALLIZED GLASS AND MOLDING OF CRYSTALLIZED GLASS

Patent Number: JP9086961
Publication date: 1997-03-31
Inventor(s): ISHIDA YUJI
Applicant(s): NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD
Requested Patent: ☐ [JP9086961](#)
Application Number: JP19950273573 19950926
Priority Number(s):
IPC Classification: C03C10/12; C03B19/06
EC Classification:
Equivalents: JP3120419B2

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the crystallized glass capable of being heated and drawn, and to provide a method for molding the same.

SOLUTION: This crystallized glass contains $\leq 10\mu\text{m}$ deposited crystal particles, has the glass phase in an amount of 10-85vol.%, has a lower softening point than the melting point of the main deposited crystals, and has a property substantially not permitting the advance of the crystallization, even when heated at temperatures above the softening point. When the crystallized glass is molded, the crystallized glass is preliminarily molded and subsequently drawn, while heated at a temperature above the softening point.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-86961

(43)公開日 平成9年(1997)3月31日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 10/12			C 0 3 C 10/12	
C 0 3 B 19/06			C 0 3 B 19/06	D

審査請求 未請求 請求項の数8 F D (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平7-273573

(22)出願日 平成7年(1995)9月26日

(71)出願人 000232243

日本電気硝子株式会社

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

(72)発明者 石田 勇治

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電

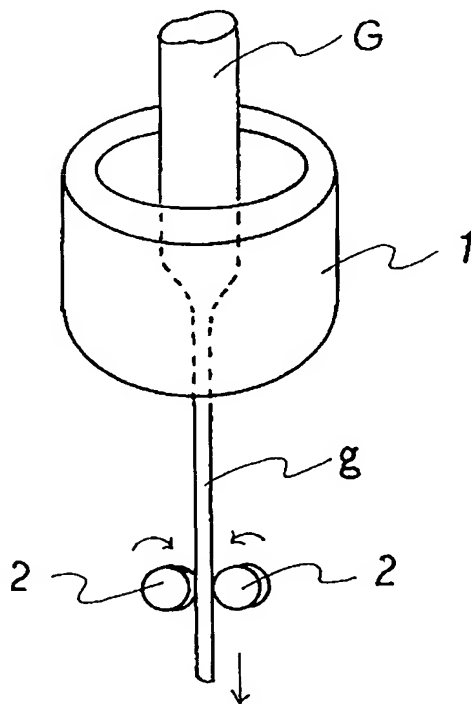
気硝子株式会社内

(54)【発明の名称】 結晶化ガラス及び結晶化ガラスの成形方法

(57)【要約】

【課題】 加熱、延伸成形が可能な結晶化ガラスとその成形方法を提供する。

【解決手段】 本発明の結晶化ガラスは、析出結晶粒子が $10\mu\text{m}$ 以下、ガラス相の割合が $10\sim 85$ 体積%であり、主たる析出結晶の融解点よりも低い軟化点を有するとともに、軟化点以上の温度に加熱しても結晶化が実質的に進行しない性質を有することを特徴とする。この結晶化ガラスを成形する場合、まず予備成形した後、軟化点以上の温度に加熱しながら延伸すればよい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 析出結晶粒子が $10\mu\text{m}$ 以下、ガラス相の割合が $10\sim 85$ 体積％であり、主たる析出結晶の融解点よりも低い軟化点を有するとともに、軟化点以上の温度に加熱しても結晶化が実質的に進行しない性質を有することを特徴とする結晶化ガラス。

【請求項2】 主たる析出結晶が、 β -石英固溶体又は β -スポジュメン固溶体であることを特徴とする請求項1の結晶化ガラス。

【請求項3】 主成分として SiO_2 、 Al_2O_3 、 Li_2O 、 K_2O を含有し、これら各成分の含有量が重量百分率で SiO_2 $55\sim 72\%$ 、 Al_2O_3 $14\sim 30\%$ 、 Li_2O $1.5\sim 3\%$ 、 K_2O $1\sim 10\%$ の範囲にあることを特徴とする請求項1及び2の結晶化ガラス。

【請求項4】 重量百分率で SiO_2 $55\sim 72\%$ 、 Al_2O_3 $14\sim 30\%$ 、 Li_2O $1.5\sim 3\%$ 、 K_2O $1\sim 10\%$ 、 TiO_2 $1\sim 4.5\%$ 、 ZrO_2 $0\sim 4\%$ 、 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ $2.5\sim 7\%$ 、 ZnO $0\sim 10\%$ 、 MgO $0\sim 2.5\%$ 、 CaO $0\sim 2.5\%$ 、 BaO $0\sim 3\%$ 、 B_2O_3 $0\sim 7\%$ 、 Na_2O $0\sim 2\%$ 、 P_2O_5 $0\sim 0.8\%$ の組成を有することを特徴とする請求項1～3の結晶化ガラス。

【請求項5】 析出結晶粒子が $10\mu\text{m}$ 以下、ガラス相の割合が $10\sim 85$ 体積％であり、主たる析出結晶の融解点よりも低い軟化点を有するとともに、軟化点以上の温度に加熱しても結晶化が実質的に進行しない性質を有する結晶化ガラスを予備成形した後、軟化点以上の温度に加熱しながら延伸成形することを特徴とする結晶化ガラスの成形方法。

【請求項6】 主たる析出結晶が β -石英固溶体又は β -スポジュメン固溶体である結晶化ガラスを使用することを特徴とする請求項5の結晶化ガラス成形の製造方法。

【請求項7】 主成分として SiO_2 、 Al_2O_3 、 Li_2O 、 K_2O を含有し、これら各成分の含有量が重量百分率で SiO_2 $55\sim 72\%$ 、 Al_2O_3 $14\sim 30\%$ 、 Li_2O $1.5\sim 3\%$ 、 K_2O $1\sim 10\%$ の範囲にある結晶化ガラスを使用することを特徴とする請求項5及び6の結晶化ガラスの成形方法。

【請求項8】 重量百分率で SiO_2 $55\sim 72\%$ 、 Al_2O_3 $14\sim 30\%$ 、 Li_2O $1.5\sim 3\%$ 、 K_2O $1\sim 10\%$ 、 TiO_2 $1\sim 4.5\%$ 、 ZrO_2 $0\sim 4\%$ 、 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ $2.5\sim 7\%$ 、 ZnO $0\sim 10\%$ 、 MgO $0\sim 2.5\%$ 、 CaO $0\sim 2.5\%$ 、 BaO $0\sim 3\%$ 、 B_2O_3 $0\sim 7\%$ 、 Na_2O $0\sim 2\%$ 、 P_2O_5 $0\sim 0.8\%$ の組成を有する結晶化ガラスを使用することを特徴とする請求項5～7の結晶化ガラスの成形方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リドロー成形が可能な結晶化ガラスと、これを用いた結晶化ガラスの成形方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】結晶化ガラスは、ガラス中に析出する種々の結晶によってガラスには無いユニークな特性を示す材料である。例えば β -石英固溶体、 β -スポジュメン等の結晶を析出させると極めて低膨張の、或いはマイナス膨張を示す結晶化ガラスが得られる。しかも一般に結晶化ガラスは、これらの結晶の存在により、ガラスに比べて高い機械的強度を有している。

【0003】近年、このような優れた特性を有する結晶化ガラスを、細棒状、細管状、薄板状等に精密加工して、電子部品、精密機械部品等の精密な寸法精度が要求される製品分野に応用する試みがなされている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ガラスを精密に加工する方法として、リドロー成形法と呼ばれる成形方法が知られている。この方法は、適当な精度を有するように予備成形されたガラス成形体を、ガラスの軟化点以上の温度に加熱しながら延伸成形するというものであり、高精度が要求されるガラス製品を連続的に製造する方法として広く採用されている。

【0005】ところが従来の結晶化ガラスの場合、ガラスと同様にリドロー成形することは以下の理由から困難である。即ち、従来の結晶化ガラスは、耐熱性が高過ぎたり、加熱時に失透が生じて延伸が困難であったり、加熱によって結晶量変動して物性が大きく変化する等の問題を有しているためである。そこで結晶化ガラスとなる前のガラス、所謂原ガラスをリドロー成形することも考えられたが、この種のガラスは加熱により結晶化し易いように設計されているため、リドロー成形のために原ガラスを加熱すると必然的に失透が発生し、寸法のみならず物性までも制御できなくなる。

【0006】それゆえ結晶化ガラスを精密加工する場合は、セラミックスと同様の機械加工を余儀なくされ、非常にコスト高になっているのが現状である。

【0007】本発明はこの様な事情に鑑みなされたもので、リドロー成形が可能な結晶化ガラスと、これを用いた結晶化ガラスの成形方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は幾多の研究を重ねた結果、結晶化ガラスがリドロー成形可能であるためには、加熱すると軟化して延伸可能であること、及び加熱しても結晶相が安定であることの2点が重要であるとの知見から、リドロー成形可能な結晶化ガラスの必須条件を特定した。

【0009】即ち、本発明の結晶化ガラスは、析出結晶

粒子が $10\mu\text{m}$ 以下、ガラス相の割合が $10\sim 85$ 体積%であり、主たる析出結晶の融解点よりも低い軟化点を有するとともに、軟化点以上の温度に加熱しても結晶化が実質的に進行しない性質を有することを特徴とする。

【0010】また本発明の結晶化ガラスの成形方法は、析出結晶粒子が $10\mu\text{m}$ 以下、ガラス相の割合が $10\sim 85$ 体積%であり、主たる析出結晶の融解点よりも低い軟化点を有するとともに、軟化点以上の温度に加熱しても結晶化が実質的に進行しない性質を有する結晶化ガラスを所望の形状に予備成形した後、軟化点以上の温度に加熱しながら延伸成形することを特徴とする。

【0011】

【作用】本発明の結晶化ガラスは、析出結晶粒子が $10\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下である。結晶の大きさが $10\mu\text{m}$ を越えると、リドロー成形した際の伸びが著しく低下するとともに結晶が表面に突き出てしまい、失透物の発生原因となったり、寸法や材料物性を大幅に劣化させる。

【0012】また本発明の結晶化ガラスは、ガラス相の割合が $10\sim 85$ 体積%、好ましくは $20\sim 65$ 体積%であることを特徴とする。ガラス相が 10 体積%よりも少ないとリドロー成形に十分な軟化性が得難く、 85 体積%よりも多いと結晶量が少なくなるために結晶化ガラスとしての特性が劣化し易い。

【0013】また本発明の結晶化ガラスは、結晶化ガラスの軟化点が主たる析出結晶の融解点より低いことを特徴とする。軟化点が融解点よりも低ければ、融解点より低い温度でリドロー成形することが可能となり、成形後に結晶が残るため、実質的に結晶化ガラスとしての特性を維持したまま成形を行うことができる。結晶化ガラスの軟化点及び融解点は示差熱分析(DTA)によって測定することができる。なお示差熱分析により軟化点が検出できない結晶化ガラスは、加熱すると結晶が著しく析出したり、ガラス相の割合が少な過ぎて軟化しない結晶化ガラスであり、リドロー成形不可能なものである。

【0014】さらに重要な要因として、軟化点以上の温度に加熱しても結晶化が実質的に進行しない性質を有していることが挙げられる。つまり、リドロー成形によって新たに発生する表面は内部よりも自由エネルギーが高いため、結晶化が進行し易い結晶化ガラスの場合、表面に粗大な結晶(失透物)が集中して析出し、成形が困難になったり、成形品の寸法や物性が大幅に劣化してしまうためである。なお本発明において、結晶化が実質的に進行しない性質とは、具体的には軟化点以上の温度に加熱し、保持しても結晶相が 15 体積%以上、好ましくは 10 体積%以上増加しないことを意味する。

【0015】本発明の結晶化ガラスは、以上のような特性を有するものであれば、析出結晶やガラス組成は特に限定されるものではない。析出結晶の種類は目的と用途によって選定されるべきで、ガラスの組成系もそれに伴

って決定される。例えば、低膨張の結晶化ガラスを所望する場合には、 β -石英固溶体や β -スポジューメン固溶体を主結晶として析出した $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶化ガラスが好適である。以下、この系の結晶化ガラスについて説明する。

【0016】 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の結晶化ガラスの場合、上述の特性を発現させるに当たっては、重量百分率で SiO_2 $55\sim 72\%$ (好ましくは $62\sim 68.5\%$)、 Al_2O_3 $14\sim 30\%$ (好ましくは $16\sim 24.5\%$)、 Li_2O $1.5\sim 3\%$ (好ましくは $1.8\sim 2.8\%$)、 K_2O $1\sim 10\%$ (好ましくは $2.5\sim 7\%$)の組成を有するものを使用することが好ましい。

【0017】各成分の割合をこのように限定した理由は次の通りである。

【0018】 SiO_2 はガラスの主たる構成成分であると共に結晶成分でもある。 SiO_2 が 55% よりも少ないと均一な構造の結晶化ガラスが得られず、 72% よりも多いと結晶化ガラスの軟化点が高くなると共に、ガラス溶融時の溶融性が悪くなって不均一状態となるため、部分的に失透しやすくなり、リドロー成形性が著しく低下する。

【0019】 Al_2O_3 も結晶構成成分であり、 14% より少ないと結晶が粗大化してリドロー成形性が著しく低下する。一方、 30% より多くなるとリドロー時に失透が発生しやすくなる。

【0020】 Li_2O は結晶の構成成分として必須であり、 1.5% よりも少ないと均一な結晶化ガラスが得難く、 3% より多くなると結晶性が強くなりすぎて、ガラス相の割合が不十分になると共に、リドロー成形の過程で結晶化が進行し易くなる。

【0021】 K_2O は結晶性を制御するための必須成分で、ガラス相の割合と軟化点に重要な影響を及ぼす。即ち、 K_2O が 1% 未満であると結晶性が強くなりすぎてガラス相の割合が不十分になるとともに、結晶化ガラスの軟化点が高くなる。一方、 10% を越えると結晶化ガラスとなり難くなる。

【0022】この組成系においては、上記成分の他に TiO_2 を $1\sim 4.5\%$ (好ましくは $1.5\sim 3.5\%$)、 ZrO_2 を $0\sim 4\%$ (好ましくは $1.5\sim 2.5\%$)、ただし TiO_2 と ZrO_2 は含量で $2.5\sim 7\%$ (好ましくは $3\sim 6\%$)、 ZnO を $0\sim 10\%$ (好ましくは $1.5\sim 5\%$)、 MgO を $0\sim 2.5\%$ (好ましくは $0.5\sim 1.5\%$)、 CaO を $0\sim 2.5\%$ (好ましくは $0\sim 1\%$)、 BaO を $0\sim 3\%$ (好ましくは $0\sim 2\%$)、 B_2O_3 を $0\sim 7\%$ (好ましくは $0\sim 5\%$)、 Na_2O を $0\sim 2\%$ (好ましくは $0\sim 1\%$)、 P_2O_5 を $0\sim 0.8\%$ (好ましくは $0\sim 0.5\%$)加えることが望ましい。各成分の限定理由は次の通りである。

【0023】 TiO_2 と ZrO_2 は結晶析出の際に核と

なる物質で、結晶を細かくする作用を有する。両者の合計が2.5%よりも少ないと、緻密な結晶が得難くなる。また両者の合計が7%を越えるか、或いはそれぞれ単独で上記の範囲の上限を越えるとガラスが不均一になり易い。

【0024】 ZnO 、 MgO 、 CaO 、 BaO 、 B_2O_3 及び Na_2O はいずれも結晶化ガラスの軟化点を低下させるのに有効な成分であり、それぞれ上記の範囲で添加することができるが、これらの範囲を越えると異種結晶が析出し易くなって失透性が強くなる。

【0025】 P_2O_5 は結晶を細かくする作用を有するが、0.8%よりも多くなると失透性が強くなる。

【0026】なおこれ以外にも、含量で5%をこえない範囲で、さらに As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 SnO 、 PbO 、 Bi_2O_3 等を加えることもできる。

【0027】次に、本発明の結晶化ガラスの成形方法について説明する。

【0028】まず、析出結晶粒子が $10\mu m$ 以下、ガラス相の割合が10～85体積%であり、主たる析出結晶の融解点よりも低い軟化点を有するとともに、軟化点以上の温度に加熱しても結晶化が実質的に進行しない性質を有する結晶化ガラスを所望の形状に予備成形する。

【0029】このような結晶化ガラスとしては、以上のような特性を有するものであれば、析出結晶やガラス組成は特に限定されるものではない。析出結晶の種類は目

的と用途によって選定されるべきで、ガラスの組成系もそれに伴って決定される。例えば低膨張の結晶化ガラスを所望する場合には、 β -石英固溶体又は β -スボジュメン固溶体を主たる結晶相とするものを使用することができる。この系の結晶化ガラスの場合、その組成は重量百分率で SiO_2 55～72%、 Al_2O_3 14～30%、 Li_2O 1.5～3%、 K_2O 1～10%の範囲にあることが好ましく、さらに ZnO 0～10%、 TiO_2 1～4.5%、 ZrO_2 0～4%、 MgO 0～2.5%、 CaO 0～2.5%、 BaO 0～3%、 B_2O_3 0～7%、 Na_2O 0～2%、 P_2O_5 0～0.8%、 $TiO_2 + ZrO_2$ 2.5～7%を含有することが望ましい。

【0030】続いて予備成形された結晶化ガラス成形体を、軟化点以上の温度に加熱しながら延伸成形し、所望の長さで切断することにより、リドロー成形された結晶化ガラス物品を得ることができる。

【0031】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を説明する。

【0032】表1は本発明の実施例（試料No. 1～5）、表2は比較例（試料No. 6～8）をそれぞれ示している。

【0033】

【表1】

試料No		1	2	3	4	5
ガラス組成(重量%)	SiO ₂	58.8	66.3	67.4	64.3	65.9
	Al ₂ O ₃	24.5	18.2	16.6	18.0	18.2
	Li ₂ O	2.8	2.3	2.3	2.5	2.0
	K ₂ O	7.0	3.4	3.5	5.0	3.4
	TiO ₂	2.8	1.8	3.0	3.0	1.5
	ZrO ₂	3.2	1.8	1.8	2.0	1.8
	ZnO	-	3.1	2.0	3.1	3.6
	MgO	-	1.0	1.0	1.0	1.5
	CaO	-	-	-	0.4	0.6
	BaO	-	-	-	0.5	1.4
	B ₂ O ₃	-	-	2.0	-	-
	Na ₂ O	0.4	-	-	-	-
	P ₂ O ₅	-	-	0.4	-	-
	As ₂ O ₃	0.5	-	-	0.2	0.1
	Bi ₂ O ₃	-	2.1	-	-	-
結晶化条件 (°C)						
核形成温度		780	780	790	780	780
結晶成長温度		1000	1000	980	1050	1000

【0034】

【表2】

試料No.		6	7	8
ガラス組成(重量%)	SiO ₂	65.5	65.5	69.9
	Al ₂ O ₃	22.3	22.3	13.2
	Li ₂ O	4.0	4.0	2.4
	K ₂ O	0.3	0.3	3.6
	TiO ₂	2.2	2.2	1.8
	ZrO ₂	2.0	2.0	1.8
	ZnO	—	—	3.2
	MgO	1.0	1.0	1.2
	CaO	—	—	0.8
	BaO	—	—	1.7
	B ₂ O ₃	—	—	—
	Na ₂ O	0.5	0.5	—
	P ₂ O ₅	1.7	1.7	0.4
	As ₂ O ₃	0.5	0.5	—
	Bi ₂ O ₃	—	—	—
結晶化条件 (°C)				
核形成温度		790	790	780
結晶成長温度		880	1000	1050

【0035】表に示した組成となるように調査したガラス原料をガラス溶解窯に投入し、1650℃にて24時間熔融した後、直径50mm、長さ500mmの円柱状に鋳込んだ。次いでこれらのガラスを電気炉で加熱して結晶化させた。なお結晶化は、表1及び表2に示す核形成温度及び結晶成長温度で各々4時間加熱することにより行った。

【0036】このようにして得られた結晶化ガラス成形

体について、析出結晶粒子の種類と粒径、ガラス相の占める割合、主たる結晶の融解点、結晶化ガラスの軟化点を測定した。また軟化点より70℃高い温度又は主たる結晶の融解点よりも50～150℃低い温度で1時間加熱した後、再びガラス相の占める割合を測定した。これらの結果を表3及び表4に示す。

【0037】

【表3】

試料No	1	2	3	4	5
ガラス相の割合					
加熱前 (vol%)	65	40	30	35	30
加熱後 (vol%)	80	50	35	60	40
主結晶	β -石英固相	β -スズジメン固相	β -スズジメン固相	β -スズジメン固相	β -スズジメン固相
結晶粒径 (μm)	0.1	1.0	2.5	0.3	0.5
主結晶の融解点(℃)	1150	1200	1200	1170	1200
軟化点 (℃)	1010	1080	1070	1050	1080
リドロー成形性					
加熱温度 (℃)	1080	1150	1140	1120	1150
伸び	良	良	良	良	良
失透物の有無	無	無	無	無	無

【0038】

【表4】

試料No	6	7	8
ガラス質の量			
加熱前 (vol%)	30	3	30
加熱後 (vol%)	5	3	25
主結晶	β -石英固相	β -スズジメン固相	β -スズジメン固相
結晶粒径 (μm)	0.05	1.5	15.0
主結晶の融解点(℃)	1300	1300	1200
軟化点 (℃)	検出不可	検出不可	1080
リドロー成形性			
加熱温度 (℃)	1150	1250	1150
伸び	不良	不良	不良
失透物の有無	有	無	有

【0039】次に、結晶化ガラス成形体の外周をダイヤモンドツールで研削して真円度を整え、直径400mmの予備成形体とした。続いて図1に示すように、環状電気炉1の上部から5mm/分の速度で予備成形体Gを連続的に送り込み、軟化変形して下方に伸びた成形体の下端をローラー2に挟んで、直径2.5mmの細棒となるように1280mm/分の速度で延伸し、成形性を評価した。なお図中、gは成形された結晶化ガラス物品を示している。またリドロー成形は表3及び表4に示した温度で行った。各試料の評価結果を表3及び表4に示す。

【0040】表から明らかなように、本発明の実施例であるNo. 1～5の各試料は、結晶粒径が2.5 μm 以下、ガラス相の割合が20～65体積%であり、しかも軟化点が主結晶の融解点よりも低かった。また加熱後に

ガラス相が5～25体積%増加しており、全く結晶化が進行していないことが分かった。これらの試料についてリドロー成形性を評価したところ、何れも良好な成形性を示した。

【0041】これに対して、比較例であるNo. 6の試料は、加熱するとガラス相の割合が25体積%も減少し、結晶化が著しく進行することが分かった。また加熱すると結晶化が著しく進行するため軟化点は測定できなかった。この試料について成形性を評価したところ、延伸中にガラスが切断し、またその表面は多数の失透物が認められた。試料No. 7は、ガラス相の割合が極めて少ないため軟化点が測定できなかった。この試料について成形性を評価したところ、軟化変形が不十分で延伸することができなかった。試料No. 8は結晶粒子が粗大であった。また成形性を評価したところ、延伸中にガラスが切断し、また失透が著しかった。

【0042】なお、主たる析出結晶の種類はX線回折(XRD)によって特定し、析出結晶粒子の粒径及びガラス相の占める割合は、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて測定した。主たる結晶の融解点及び結晶化ガラスの軟化点は、150メッシュ以下の粉末にした試料を用い、示差熱分析(DTA)によって測定した。またリドロー成形性(伸び、失透物の有無)は次のようにして評価した。伸びについては、リドロー成形中に切断が生じなかったものを良、切断したもの及び全く伸びなかったものを不良とした。失透物については成形後の試料の表面を目視で観察し、失透物が認められなかったものを無、認められたものを有とした。

【0043】

【発明の効果】以上のように、本発明の結晶化ガラスは、リドロー成形が可能であるために機械加工を行う必要がない。このため高精度の成形品を安価で提供することが可能であり、電子部品、精密機械部品等の分野へ応

用することができる。

【0044】また本発明の方法によれば、寸法精度が高く、しかも安価に供給できるため、電子部品、精密機械部品等に使用される結晶化ガラスの成形方法として好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】リドロー成形を示す説明図である。

【符号の説明】

G 結晶化ガラス予備成形体

g リドロー成形された結晶化ガラス物品

1 環状電気炉

2 ローラー

【図1】

